

二核鉄および銅タンパクによる酸素活性化の精密モデル錯体の開発

著者	鈴木 正樹
著者別表示	Suzuki Masatatsu
雑誌名	平成11(1999)年度 科学研究費補助金 特定領域研究 (A) 研究概要
巻	1999
ページ	2p.
発行年	2016-04-21
URL	http://doi.org/10.24517/00060777



二核鉄および銅タンパクによる酸素活性化の精密モデル錯体の開発

Research Project

All

▼

Project/Area Number

11116210

Research Category

Grant-in-Aid for Scientific Research on Priority Areas (A)

Allocation Type

Single-year Grants

Research Institution

Kanazawa University

Principal Investigator

鈴木 正樹 金沢大学, 理学部, 教授 (20091390)

Project Period (FY)

1999

Project Status

Completed (Fiscal Year 1999)

Budget Amount *help

¥1,500,000 (Direct Cost: ¥1,500,000)

Fiscal Year 1999: ¥1,500,000 (Direct Cost: ¥1,500,000)

Keywords

二核鉄パーオキシ錯体 / モノオキシゲナーゼ / 二核銅三価オキシ錯体 / bis(μ-oxo)Cu(III)₂ / 酸素-酸素結合の開裂 / 酸素-酸素結合の生成 / X線結晶構造解析

Research Abstract

本研究では生体系でモノオキシゲナーゼとして作用しているメタンモノオキシゲナーゼ(MMO:二核鉄および多核銅錯体)などの機能モデルとして,二核鉄及び銅酸素錯体の設計・開発を目的とし,下記に述べるMMOの反応中間体モデルとしてカルボン酸イオンを多く含む二核鉄パーオキシ錯体,および高原子価銅(III)オキシ錯体の合成に成功した。
<鉄錯体> MMOのパーオキシ中間体モデルとして,(μ-O₂)(μ-O or μ-OH)Fe(III)₂コアを持つ2種のパーオキシ錯体を合成し,それらの結晶構造,共鳴ラマンおよびメスバウアースペクトル等より,MMOなどで観測されているパーオキシ中間体は,(μ-O₂)(μ-OH)Fe(III)₂コアを持っていることが示唆された。またモノオキシゲナーゼの反応モデルとして,カルボン酸イオンを多く含む二核鉄(III)錯体と過酸化水素との反応により,配位子に組み込んだベンゼン環の効率的かつ位置選択的水酸化に成功した。
<銅錯体> 三脚型四座配位子(bis{(6-methyl-2-pyridylmethyl)}{2-pyridylmethyl)amine : Me₂-tpa)を含む銅(I)錯体([Cu(Me₂-tpa)]⁺:1)と酸素との反応で得られたbis(μ-oxo)Cu(III)₂コアを持つ高原子価銅(III)錯体([Cu₂(μ-O)₂(Me₂-tpa)₂]⁺:2)は,CH₂Cl₂, -80℃で窒素ガスを吹き込むと銅(I)錯体1に可逆的に変換し,酸素-酸素結合を再生する。このような酸素-酸素結合と開裂を可逆的に制御できる系はこれが初めてであり,光合成系IIの酸素発生中心での水の酸化による酸素発生のモデルとして重要である。また錯体2は配位子のメチレン基を水酸化し,カルピノールアミンを経てN-脱アルキル化し,モノオキシゲナーゼ活性を有することも明らかとなった。

Research Products (7 results)

		All	Other
		All	Publications
[Publications]	H. Furutachi, M. Suzuki, et al: "A Rare $\mu^3\text{-}\eta^1$; η^2 Peroxo Bridge between Two $\text{Co}^{\text{III}}\text{Pb}^{\text{II}}$ Dinuclear Units and Hydrolytic Conversion into a Hydroxo-Bridged $\text{Co}^{\text{III}}\text{Pb}^{\text{II}}$ Complex"Chemistry Letters. 763-764 (1999)		▼
[Publications]	H. Furutachi, M. Suzuki, et al: "Oxygenation of Heterodinuclear $\text{Di}(\mu\text{-phenoxo})\text{Co}^{\text{II}}\text{M}^{\text{II}}$ ($\text{M}=\text{Mn}$, Fe or Co) Complexes having "Co(salen)" Entity in a Macrocyclic Framework"Journal of Chemical Society, Dalton Transaction. 2197-2203 (1999)		▼
[Publications]	M. Kodera, M. Suzuki, et al: "Crystal Structure and Reversible O^2 -Binding of a Room Temperature Stable $\mu\text{-}\eta^2$; η^2 Peroxodicopper(II) Complex of a Sterically Hindered Hexapyridine Dinucleating Ligand"Journal of the American Chemical Society. 121. 11006-11007 (1999)		▼
[Publications]	K. Shiren, M. Suzuki, et al: "Synthesis, Structures, and Properties of $\text{Bis}(\mu\text{-oxo})\text{nickel(III)}$ and $\text{Bis}(\mu\text{-superoxo})\text{nickel(II)}$ Complexes : An Unusual Conversion of a $\text{Ni(III)}_2(\mu\text{-O})_2$ Core into a $\text{Ni(II)}_2(\mu\text{-OO})_2$ Core by H_2O_2 and Oxygenation of Ligand"Journal of the American Chemical Society. 122. 254-262 (2000)		▼
[Publications]	H. Hayashi, M. Suzuki, et al: "A $\text{Bis}(\mu\text{-oxo})\text{dicopper(III)}$ Complex with Aromatic Nitrogen Donors : Structural Characterization and Reversible Conversion between Copper(I) and $\text{Bis}(\mu\text{-oxo})\text{dicopper(III)}$ Species"Journal of the American Chemical Society. 122. 2124-2125 (2000)		▼
[Publications]	M. Suzuki, H. Furutachi, et al: "Bimetallic Dioxxygen Complexes Derived from 'End-off' Compartmental Ligands"Coordination Chemistry Review. (in press). (2000)		▼
[Publications]	M.Suzuki: "二核鉄錯体の酸素との反応"化学. 54. 29-31 (1999)		▼

URL:

https://kaken.nii.ac.jp/grant/KAKENHI-PROJECT-11116210/